

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
  - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
  - FADED TEXT
  - ILLEGIBLE TEXT
  - SKEWED/SLANTED IMAGES
  - COLORED PHOTOS
  - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
  - GRAY SCALE DOCUMENTS
- 

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

12

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: 85201851.4

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 01 B 33/28**

22 Date de dépôt: 12.11.85

30 Priorité: 21.11.84 FR 8417843

43 Date de publication de la demande:  
11.06.86 Bulletin 86/24

84 Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

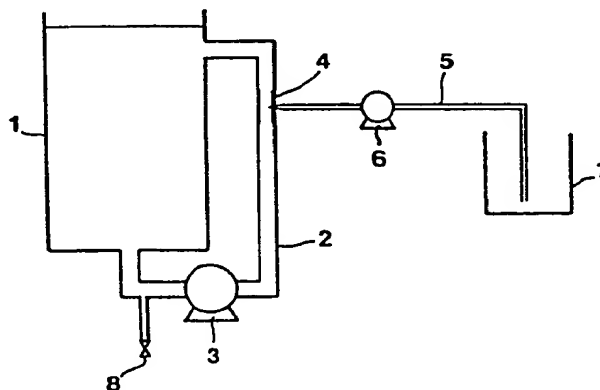
71 Demandeur: **SOLVAY & Cie (Société Anonyme)**  
**Rue du Prince Albert, 33**  
**B-1050 Bruxelles(BE)**

72 Inventeur: **Brahm, Jacques**  
**Snoekgracht, 10**  
**B-1850 Grimbergen(BE)**

72 Inventeur: **Piette, Paul**  
**Place Constantin Meunier, 13**  
**B-1180 Bruxelles(BE)**

54 Procédé et installation pour la fabrication de zéolites, zéolites A obtenues par ce procédé et compositions de nettoyage ou de blanchiment comprenant ces zéolites A.

57 On mélange une solution d'aluminate et une solution de silicate, de telle manière qu'une des solutions est mise à circuler dans un circuit fermé (1, 2) et l'autre solution (5) est introduite progressivement dans une zone (4) du circuit, où la première solution est animée d'une grande vitesse, de manière à cristalliser de l'aluminosilicate, sans former de gel. L'invention s'applique à la production de zéolites A utilisables comme matière échangeuse de cations dans des poudres à lessiver.



Procédé et installation pour la fabrication de zéolites,  
zéolites A obtenues par ce procédé et compositions de  
nettoyage ou de blanchiment comprenant ces zéolites A

Cas S.84/22

SOLVAY & Cie (Société Anonyme)

L'invention concerne un procédé pour la fabrication de zéolites, dans lequel on mélange un aluminat avec un silicate en milieu aqueux.

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins bien connus pour leurs propriétés catalytiques et leurs propriétés d'échange d'ions (Informations Chimie, N° 76, octobre 1969, édition et documentation industrielle EDI, "Propriétés catalytiques des zéolites", pages 18 à 87). Elles ont été proposées pour l'adoucissement des eaux et elles trouvent une application intéressante en tant qu'additifs dans des compositions de lavage ou de blanchiment de textiles, telles que des poudres à lessiver (brevet BE-A 813581 Henkel & Cie, GmbH).

Dans les procédés connus de fabrication de zéolites cristallines, notamment les zéolites A, on mélange habituellement un aluminat et un silicate en milieu aqueux (par exemple une solution aqueuse d'aluminat de sodium et une solution aqueuse de silicate de sodium), on soumet le mélange réactionnel à un brassage et on recueille la zéolite qui précipite. Dans ces procédés connus, la cristallisation de la zéolite est généralement précédée d'une étape transitoire au cours de laquelle il se forme un composé amorphe à l'état d'un gel (brevet DE 2640541 C2, colonne 2, lignes 57 à 65; brevet DE 2719425 C2, colonne 1, lignes 29 à 34). Les zéolites obtenues par ces procédés connus présentent généralement une granulométrie fine, qui les destine à être utilisées comme additifs adoucissants et comme builders dans des compositions pour le lavage ou le blanchiment de textiles. Elles présentent toutefois le désavantage de contenir généralement une fraction non négligeable d'un composé amorphe et inerte, provenant de l'étape de formation du gel et ne présentant pas les propriétés des agents adoucissants et des

builders. On a en outre observé que, lorsque des textiles sont traités dans des bains contenant ces zéolites, des particules de zéolites sont inmanquablement retenues emprisonnées dans les mailles ou entre les fibres des textiles, en dépit de rinçages et d'essorages répétés. La rétention de particules de zéolites dans les textiles est un désavantage, car elles nuisent à l'aspect esthétique et à la souplesse des textiles et, dans le cas de vêtements, risquent d'engendrer des allergies épidermiques.

On a aussi proposé un procédé pour la formation de zéolites cristallines A, dans lequel on fait réagir une solution aqueuse d'aluminate de sodium avec une solution aqueuse de silicate de sodium et on règle les conditions opératoires de manière que l'aluminosilicate de sodium qui se forme, précipite directement à l'état cristallin (brevet AT 322511). Selon ce procédé connu, on préchauffe les solutions d'aluminate et de silicate de sodium approximativement à la même température, comprise entre 50 et 100°C, on mélange ensuite les solutions en les soumettant à une agitation interne et on contrôle l'aluminosilicate de sodium qui précipite, de telle manière que dès qu'on perçoit la formation d'un gel, on augmente la température ou la durée de la précipitation et, dès qu'on perçoit la formation de la sodalite, on diminue la température ou la durée de la précipitation. Ce procédé connu présente l'inconvénient d'imposer une surveillance permanente du processus de la précipitation, de manière à réagir dans le sens voulu avec une grande précision, dès que l'on perçoit la formation d'un gel. Il requiert de ce fait un personnel averti et, par voie de conséquence, coûteux. Il ne permet pas, malgré tout, d'éviter la présence d'aluminosilicate amorphe ou de sodalite parmi la zéolite A.

L'invention tend à remédier aux désavantages et inconvénients précités des procédés connus, en fournissant un procédé nouveau qui permet d'obtenir, de manière aisée et économique, des zéolites cristallines A de grande efficacité et pour lesquelles le degré de rétention dans les textile est réduit.

En conséquence, l'invention concerne un procédé de fabrication de zéolites, par mélange d'une solution aqueuse d'aluminate avec

une solution aqueuse de silicate; selon l'invention, on soumet une des deux solutions à une circulation continue en circuit fermé et on introduit l'autre solution progressivement dans une zone du circuit où la solution qui y est en circulation continue, est animée  
 5 d'une grande vitesse, de manière à y provoquer une cristallisation instantanée d'aluminosilicate sans formation transitoire d'un gel.

Dans le procédé selon l'invention, on entend désigner par zéolites, des composés cristallins hydratés de formule générale  
 10  $(M_{2/n}O)_x \cdot Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_y \cdot (H_2O)_z$   
 dans laquelle :

M désigne un cation de valence n,

x, y et z désignent des nombres entiers ou fractionnaires.

L'aluminate et le silicate sont respectivement un aluminate du  
 15 cation M et un silicate du cation M. Ils peuvent être mis en oeuvre à l'état solide ou à l'état liquide; on préfère les mettre en oeuvre à l'état de solutions aqueuses.

Dans le procédé selon l'invention, on peut en principe utiliser toutes solutions aqueuses d'aluminate et de silicate, en quantités  
 20 réglées pour obtenir un aluminosilicate ayant la composition énoncée ci-dessus. Des solutions d'aluminate convenant bien sont celles ayant un rapport molaire  $M_{2/n}O:Al_2O_3$  compris entre 1,5 et 5; dans le cas où le procédé selon l'invention est appliqué à la fabrication d'aluminosilicate de métal alcalin, on utilise avantageusement une  
 25 solution aqueuse d'aluminate de métal alcalin dans laquelle le rapport  $M_{2/n}O:Al_2O_3$  est supérieur à 2, de préférence compris entre 3,5 et 4,5, et qui contient au moins 50 % en poids d'eau, de préférence au moins 70 %.

Des exemples de solutions aqueuses de silicate utilisables  
 30 dans le procédé selon l'invention sont celles ayant un rapport molaire  $SiO_2:M_{2/n}O$  compris entre 1 et 5. Dans le cas où le procédé est appliqué à la fabrication d'aluminate de métal alcalin, on utilise avantageusement une solution aqueuse de silicate de métal alcalin ayant un rapport molaire  $SiO_2:M_{2/n}O$  compris entre 1,5 et 3,  
 35 de préférence entre 1,8 et 2,5, et contenant au moins 30 % en poids d'eau, de préférence au moins 50 %.

Dans l'exécution du procédé selon l'invention, le mélange de la solution aqueuse d'aluminate avec la solution aqueuse de silicate est réalisé de manière à éviter que la cristallisation de l'alumino-silicate soit précédée d'une étape transitoire au cours de laquelle il se forme un gel. A cet effet, selon l'invention, on soumet une des solutions, isolément, à une circulation continue en circuit fermé, celui-ci étant conçu pour présenter une zone dans laquelle ladite solution est animée d'une grande vitesse; on introduit l'autre solution progressivement dans la zone susdite et on règle son débit d'introduction de manière que, lorsque les deux solutions entrent en contact l'une avec l'autre, de l'alumino-silicate de métal alcalin cristallise instantanément, sans qu'il y ait une formation transitoire d'un gel amorphe. Le choix de la solution que l'on soumet à la circulation en circuit fermé n'est pas, a priori, critique. Compte tenu des volumes respectifs et des viscosités respectives des solutions, on préfère généralement que ce soit la solution d'aluminate qui soit soumise à la circulation en circuit fermé.

Des paramètres importants pour l'exécution du procédé sont, d'une part, la vitesse de passage, dans la zone précitée, de la solution qui est en circulation dans le circuit fermé et, d'autre part, le débit d'introduction de l'autre solution dans ladite zone. En règle générale, pour éviter la formation du gel, il est souhaitable de régler les débits des solutions de telle manière que, dans la zone précitée du circuit fermé, la solution qui s'y trouve en circulation continue ait une vitesse au moins égale à 0,25 m/s et un débit pondéral au moins égal à cinq fois le débit d'introduction de l'autre solution. Des débits qui conviennent spécialement bien sont ceux pour lesquels, dans la zone susdite du circuit fermé, la solution qui est en circulation continue dans le circuit fermé ait une vitesse comprise entre 0,35 et 2,5 m/s et un débit compris entre 8 et 12 fois le débit d'introduction de l'autre solution.

La température de la solution qui est en circulation continue dans le circuit fermé est de préférence maintenue supérieure à

- 5 -

50°C, par exemple entre 50 et 100°C, les températures comprises entre 65 et 80° étant spécialement avantageuses.

La température de l'autre solution n'est pas critique et peut être inférieure, égale ou supérieure à celle de la solution qui est en circulation dans le circuit fermé. En pratique, on obtient toutefois, en général, une meilleure cristallisation lorsque la température de la solution qui est en circulation dans le circuit fermé est supérieure à celle de l'autre solution; pour cette dernière solution, des températures comprises entre 15 et 25°C sont préférées.

A l'issue du procédé selon l'invention, on recueille les cristaux de zéolite du milieu réactionnel. Il est souhaitable, selon une forme de réalisation avantageuse du procédé, de soumettre au préalable le milieu réactionnel contenant les cristaux, à un traitement de mûrissage à une température au moins égale et de préférence supérieure à 70°C. Le traitement de mûrissage a pour fonction de provoquer une recristallisation de l'aluminosilicate, pour fournir une zéolite ayant des propriétés améliorées. La durée du mûrissage doit être suffisante pour assurer cette recristallisation; elle dépend de la température et doit être déterminée dans chaque cas particulier.

La zéolite recueillie à l'issue du procédé selon l'invention est hydratée. Elle peut être utilisée telle quelle ou soumise à un traitement de déshydratation partielle ou totale.

L'invention concerne aussi une installation pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, comprenant une chambre de mélange de solutions, un étranglement, un organe capable de provoquer une circulation continue d'une solution aqueuse en circuit fermé dans la chambre et à travers l'étranglement et un organe d'admission d'une solution aqueuse dans l'étranglement.

Dans l'installation selon l'invention, l'étranglement peut être localisé à l'intérieur de la chambre ou à l'extérieur de celle-ci. Il peut, par exemple, être constitué d'un tuyau disposé à l'extérieur de la chambre et branché sur celle-ci, à ses deux extrémités; en variante, il peut être une tuyère, un diaphragme calibré ou un sas logé à l'intérieur de la chambre.



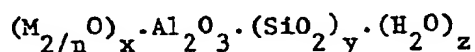
L'installation doit comprendre un organe capable de réaliser une circulation continue d'une solution aqueuse en circuit fermé dans la chambre et à travers l'étranglement. Cet organe doit être conçu de manière que la circulation de la solution à travers  
5 l'étranglement se fasse à vitesse réglée, prédéterminée. Il peut, par exemple, consister en une pompe centrifuge ou en un dispositif d'injection d'un gaz inerte dans l'étranglement pour engendrer un gazosiphon.

L'organe d'admission d'une solution aqueuse dans l'étranglement  
10 a pour fonction d'assurer une introduction réglée selon un débit prédéterminé, de la solution dans la chambre, au niveau de l'étranglement. Il peut, par exemple, comprendre une enceinte pour la solution, reliée, via une pompe, à un gicleur débouchant dans l'étranglement.

15 Dans une réalisation particulière de l'installation, l'étranglement peut comprendre un mélangeur statique tel que ceux commercialisés par la firme SULZER sous les dénominations "type SMV", "type SMX" et "type SMXL".

Les zéolites obtenues par le procédé selon l'invention sont  
20 des zéolites cristallines du type A.

L'invention concerne dès lors aussi des zéolites A obtenues par le procédé selon l'invention, de formule générale



dans laquelle :

25 M désigne un cation de valence n,

x, y et z désignent des nombres entiers ou fractionnaires.

L'invention s'applique tout spécialement aux zéolites telles que définies ci-dessus, dans lesquelles le cation M est un cation échangeable avec le calcium ou le magnésium dans un processus  
30 d'échange d'ions en milieu aqueux. Dans cette forme de réalisation de l'invention, le cation M peut être sélectionné parmi les cations inorganiques tels que, par exemple, les métaux alcalins auxquels on associe l'ammonium, et les cations des bases organiques hydrosolubles telles que, par exemple, les amines hydrosolubles. Des zéolites  
35 spécialement avantageuses sont celles ayant la formule générale précitée, dans laquelle :

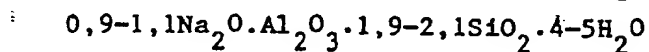
M désigne un ion de métal alcalin, de préférence le sodium ou le potassium,

x est compris entre 0,7 et 1,2,

y est compris entre 1,3 et 2,3,

5 z est compris entre 0 et 6.

Les zéolites selon l'invention, de formule générale



sont préférées.

10 Les zéolites selon l'invention présentent une grande efficacité en tant qu'agents pour l'adoucissement de l'eau et elles sont spécialement bien adaptées à une utilisation comme builders dans des compositions détergentes.

15 Lorsqu'elles sont utilisées dans des bains pour le traitement de tissus ou autres textiles, les zéolites selon l'invention présentent, vis-à-vis de celles obtenues par les procédés antérieurs à l'invention, le grand avantage d'être moins sujettes à la rétention dans les mailles ou entre les fibres des textiles. Les zéolites selon l'invention trouvent de ce fait une application spécialement avantageuse en tant qu'additifs pour des bains de lavage ou de blanchiment de textiles.

20 L'invention concerne dès lors également des compositions pour le nettoyage ou le blanchiment de textiles, comprenant des zéolites A conformes à l'invention.

25 Les compositions selon l'invention peuvent se présenter à l'état de suspensions liquides, ou à l'état de poudre solides. Elles peuvent contenir tous composants habituellement présents dans les compositions de lavage ou de blanchiment des textiles.

30 Des particularités et détails de l'invention vont ressortir de la description suivante du dessin annexé, qui représente schématiquement une forme de réalisation particulière de l'installation selon l'invention.

35 L'installation représentée à la figure unique du dessin annexé comprend une chambre de mélange 1 et un tuyau 2 dont une extrémité débouche dans le fond de la chambre et l'autre dans la partie supérieure de celle-ci. Une pompe 3 est montée sur le tuyau 2;

elle a pour fonction d'assurer une circulation continue, à débit réglé, d'un liquide de la chambre 1 à travers le tuyau 2. Le tuyau 2 comporte une zone 4 de section calibrée dans lequel débouche un gicleur disposé à l'extrémité d'un conduit 5 en communication,  
5 via une pompe 6, avec une enceinte 7 destinée à contenir un liquide.

Avant de démarrer l'installation pour mettre en oeuvre le procédé selon l'invention, on introduit un volume défini d'une solution aqueuse d'aluminate de sodium dans la chambre 1 et une solution aqueuse de silicate de sodium dans l'enceinte 7. Les  
10 compositions respectives des deux solutions et leurs volumes respectifs sont choisis de manière qu'un mélange des deux solutions conduise à la formation d'aluminosilicate de sodium hydraté ayant la composition de la zéolite selon l'invention.

Après avoir introduit les deux solutions dans l'installation,  
15 on démarre la pompe 3 de manière à soumettre la solution d'aluminate de sodium à une circulation continue en circuit fermé depuis la chambre 1, à travers le tuyau 2. On démarre ensuite la pompe 6, de manière à injecter progressivement la solution de silicate de sodium dans la zone 4 du tuyau 2. Le débit de la pompe 3 est, par  
20 exemple, choisi de manière que la vitesse de passage de la solution d'aluminate dans la zone 4 soit comprise entre 0,50 et 1,0 m/s et le débit de la pompe 6 est, par exemple, choisi de manière à être approximativement égal au dixième du débit de la pompe 3. La zone 4 du tuyau 2 est ainsi le siège d'une cristallisation d'alumino-  
25 silicate de sodium. Pendant le fonctionnement de l'installation, on maintient la température dans la chambre 1 entre 70 et 80°C, la solution de silicate de sodium dans l'enceinte 7 étant à température ambiante.

Lorsque la totalité de la solution de silicate de sodium de  
30 l'enceinte 7 a été transférée dans la chambre 1, on arrête la pompe 6 et on continue à faire circuler le mélange réactionnel de la chambre 1 à travers le tuyau 2, via la pompe 3, pour provoquer un mûrissage de la zéolite. Pendant cette opération de mûrissage, on maintient la température dans la chambre 1 aux environs de 70°C.  
35 A l'issue du traitement de mûrissage, on arrête la pompe 3, on recueille la suspension aqueuse contenue dans la chambre 1 via une

vanne de soutirage 8, et on la soumet à une sédimentation et une filtration pour recueillir la zéolite A qui a cristallisé.

L'exemple dont la description va suivre a trait à un essai de fabrication de zéolite A, par mélange de solutions aqueuses de silicate et d'aluminate de sodium. Dans cet essai, les solutions mises en oeuvre avaient les compositions suivantes :

solution d'aluminate de sodium :

	$\text{NaAlO}_2$	: 89 g/kg
	NaOH total	: 186 g/kg
10	$\text{H}_2\text{O}$	: 800 g/kg
	rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,3$	

solution de silicate de sodium :

	$\text{SiO}_2$	: 264 g/kg
	$\text{Na}_2\text{O}$	: 136 g/kg
15	$\text{H}_2\text{O}$	: 600 g/kg
	rapport molaire $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 2,0$	

Les quantités mises en oeuvre ont été de 60 kg (ou 48 l) pour la solution d'aluminate de sodium et de 14,8 kg (ou 10 l) pour la solution de silicate de sodium.

On a mis en oeuvre une installation du type de celle schématisée au dessin et décrite plus haut.

A cet effet, les 60 kg de solution d'aluminate de sodium ont été introduits dans la chambre 1 et on a soumis la solution à une circulation continue permanente à travers le tuyau 2, à un débit de 575 l/h. Compte tenu des dimensions du tuyau 2, il en est résulté une vitesse linéaire de 0,64 m/s dans la zone 4 du tuyau. La température dans la chambre 1 a été maintenue en permanence à environ 80°C.

La solution de silicate de sodium, à température ambiante, a été introduite dans la zone 4 du tuyau à raison de 60 l/h.

Après que la totalité de la solution de silicate de sodium ait été introduite dans la zone 4, ce qui a pris dix minutes, on a poursuivi la circulation dans la chambre 1 et le tuyau 2 pendant 2 heures, en y maintenant une température de 70°C. On a ensuite vidangé la chambre et filtré la suspension pour recueillir la zéolite A formée que l'on a séchée.

- 10 -

La zéolite recueillie à l'issue de l'essai contenait 81,2 % en poids de matière anhydre. Ses pouvoirs de fixation du calcium et du magnésium se sont révélés être respectivement égaux à 159,0 mg CaO et 47,7 mg MgO par gramme de zéolite anhydre.

5 La zéolite a été utilisée dans un essai de lavage de tissus pour évaluer son influence sur la formation de dépôts de salissures solides sur les tissus. A cet effet, elle a été incorporée à une poudre à lessiver ayant la composition pondérale suivante :

	Détergent "Tensaryl SB 90F" (Tensia)	: 6,4 %
10	Alcool de suif éthoxylé	: 2,3 %
	Savon sodique	: 2,8 %
	Silicate de sodium	: 6,0 %
	Carboxyméthylcellulose	: 1,0 %
	Sulfate de sodium	: 12,0 %
15	Perborate de sodium	: 20,0 %
	Sel de sodium de l'acide éthylène diamine tétraacétique	: 0,2 %
	Tripolyphosphate de sodium tétrahydraté	: 20,0 %
	Zéolite	: 20,0 %
	Eau	: 8,3 %
20	Noir de carbone	: 1,0 %.

Dans cette composition, le noir de carbone avait pour fonction de simuler un apport de salissures.

L'essai de lavage a été réalisé sur des tissus normalisés en coton blanc, d'une part, et en polyester-coton blanc (65/35 %),  
 25 d'autre part, exempts de salissures, dans une machine à laver de laboratoire dénommée "Terg-o-tometer, modèle 7243", fabriquée par United States Testing Company, Inc. La machine a été alimentée en eau de la ville de Bruxelles additionnée d'eau déminéralisée pour amener son titre à 25 degrés français. Les conditions opératoires  
 30 du lavage ont été les suivantes :

	Quantité d'eau du bain de lavage	: 1 l
	Quantité de poudre à lessiver	: 6 g
	Quantité de tissus traités : 4 pièces carrées de chaque type de tissus, de 12 x 12 cm	
35	Température du bain de lavage	: 60°C
	Vitesse de rotation du batteur de la machine	: 80 tours par minute.

Les tissus ont été soumis, dans la machine, à plusieurs cycles successifs de lavage, chaque cycle comprenant les étapes consécutives suivantes :

- Première étape : remplissage de la machine avec la quantité d'eau  
 5 nécessaire ;  
 Deuxième étape : dispersion de la poudre à lessiver dans l'eau et homogénéisation du bain ;  
 Troisième étape : introduction des tissus dans la machine et fonctionnement de la machine pendant 30 minutes ;  
 10 Quatrième étape : extraction des tissus de la machine, rinçage de ceux-ci avec de l'eau à la température ambiante et séchage des tissus tissés.

On a mesuré la réflectance des tissus séchés à la lumière verte avant leur traitement dans la machine et après respectivement un, cinq,  
 15 dix et quinze cycles de lavage. Une comparaison des réflectances mesurées avant et après un ou plusieurs cycles de lavage permet d'apprécier l'importance des matières solides de la poudre à lessiver, retenues dans les mailles des tissus.

Les résultats des mesures de réflectance sont mentionnés aux  
 20 tableaux I (dans le cas des tissus en coton) et II (dans le cas des tissus en polyester-coton). Dans ces tableaux,  $\Delta R$  et  $\sigma$  désignent respectivement la moyenne et l'écart type, sur vingt mesures, de la différence des réflectances des tissus avant et après le lavage.

Tableau I

Nombre de cycles de lavage	$\Delta R$	$\sigma$
1	0,86	0,30
5	3,37	0,55
10	5,02	0,62
15	5,90	0,74

Tableau II

Nombre de cycles de lavage	$\Delta R$	$\sigma$
1	4,81	0,42
5	10,20	0,50
10	14,52	0,98
15	16,78	0,75

A titre de comparaison, on a répété les essais de lavage précités avec une zéolite du commerce connue sous la dénomination HAB A40 (Degussa). Les résultats des mesures de réflectance sont consignés aux tableaux III (dans le cas des tissus en coton) et IV (dans le cas des tissus en polyester-coton).

Tableau III

Nombre de cycles de lavage	$\Delta R$	$\sigma$
1	2,33	0,59
5	5,99	0,81
10	8,32	1,71
15	9,69	1,47

Tableau IV

Nombre de cycles de lavage	$\Delta R$	$\sigma$
1	5,72	0,40
5	12,40	1,13
10	15,80	1,29
15	17,94	1,26

Une comparaison des mesures de réflectance des tableaux I et II avec respectivement celles des tableaux III et IV montre que la perte de réflectance des tissus traités dans des bains contenant la zéolite selon l'invention (tableaux I et II) est inférieure à celle  
5 encourue dans des bains contenant des zéolites antérieures à l'invention.



R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé de fabrication de zéolites, selon lequel on mélange une solution aqueuse d'aluminate et une solution aqueuse de silicate, caractérisé en ce qu'on soumet une des solutions à une circulation continue en circuit fermé et on introduit l'autre solution progressivement dans une zone du circuit où la solution qui y est en circulation continue, est animée d'une grande vitesse, de manière à y provoquer une cristallisation instantanée d'aluminosilicate sans formation transitoire d'un gel.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une solution aqueuse d'aluminate de métal alcalin contenant au moins 50 % en poids d'eau et présentant un rapport molaire  $M_{2/n}O:Al_2O_3$  compris entre 1,5 et 5 et une solution aqueuse de silicate de métal alcalin contenant au moins 30 % en poids d'eau et présentant un rapport molaire  $SiO_2:M_{2/n}O$  compris entre 1 et 5, M et n désignant respectivement le métal alcalin et sa valence.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on règle le débit de la solution qui est en circulation dans le circuit fermé, de manière que, dans la zone susdite, sa vitesse soit au moins égale à 0,25 m/s et que son débit pondéral soit au moins égal à cinq fois le débit d'introduction de l'autre solution.

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on règle les débits des solutions de manière que, dans la zone susdite, la solution qui est en circulation continue dans le circuit fermé ait une vitesse comprise entre 0,35 et 2,5 m/s et un débit compris entre 8 et 12 fois le débit d'introduction de l'autre solution.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on règle la température de la solution qui est en circulation dans le circuit fermé, entre 50 et 100°C et celle de l'autre solution, entre 15 et 25°C.

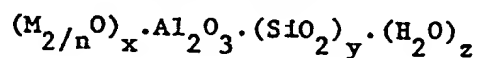
6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la solution qui est mise en circulation dans le circuit fermé est la solution d'aluminate.

- 15 -

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'après avoir mélangé la totalité des solutions de silicate et d'aluminate, on soumet le milieu réactionnel à un traitement de mûrissage à une température supérieure à 70°C.

8 - Installation pour l'exécution du procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, comprenant une chambre (1) de mélange de solutions, caractérisé en ce que la chambre de mélange (1) comprend un étranglement (4), un organe (2)(3) capable de provoquer une circulation continue d'une solution aqueuse en circuit fermé dans la chambre (1) et à travers l'étranglement (4) et un organe (5)(6) d'admission d'une solution aqueuse dans l'étranglement.

9 - Zéolites A, de formule générale



dans laquelle :

M désigne un cation de valence n,

x, y et z désignent des nombres entiers ou fractionnaires, caractérisées en ce qu'elles sont obtenues au moyen d'un procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 7.

10 - Compositions pour le nettoyage ou le blanchiment de textiles, comprenant des zéolites conformes à la revendication 9.

- 16 -

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé de fabrication de zéolites, selon lequel on mélange une solution aqueuse d'aluminate et une solution aqueuse de silicate, caractérisé en ce qu'on soumet une des solutions à une circulation continue en circuit fermé et on introduit l'autre solution progressivement dans une zone de circuit où la solution qui y est en circulation continue, est animée d'une grande vitesse, de manière à y provoquer une cristallisation instantanée d'aluminosilicate sans formation transitoire d'un gel.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une solution aqueuse d'aluminate de métal alcalin contenant au moins 50 % en poids d'eau et présentant un rapport molaire  $M_{2/n}O:Al_2O_3$  compris entre 1,5 et 5 et une solution aqueuse de silicate de métal alcalin contenant au moins 30 % en poids d'eau et présentant un rapport molaire  $SiO_2:M_{2/n}O$  compris entre 1 et 5, M et n désignant respectivement le métal alcalin et sa valence.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on règle le débit de la solution qui est en circulation dans le circuit fermé, de manière que, dans la zone susdite, sa vitesse soit au moins égale à 0,25 m/s et que son débit pondéral soit au moins égal à cinq fois le débit d'introduction de l'autre solution.

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on règle les débits des solutions de manière que, dans la zone susdite, la solution qui est en circulation continue dans le circuit fermé ait une vitesse comprise entre 0,35 et 2,5 m/s et un débit compris entre 8 et 12 fois le débit d'introduction de l'autre solution.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on règle la température de la solution qui est en circulation dans le circuit fermé, entre 50 et 100°C et celle de l'autre solution, entre 15 et 25°C.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la solution qui est mise en circulation dans le circuit fermé est la solution d'aluminate.

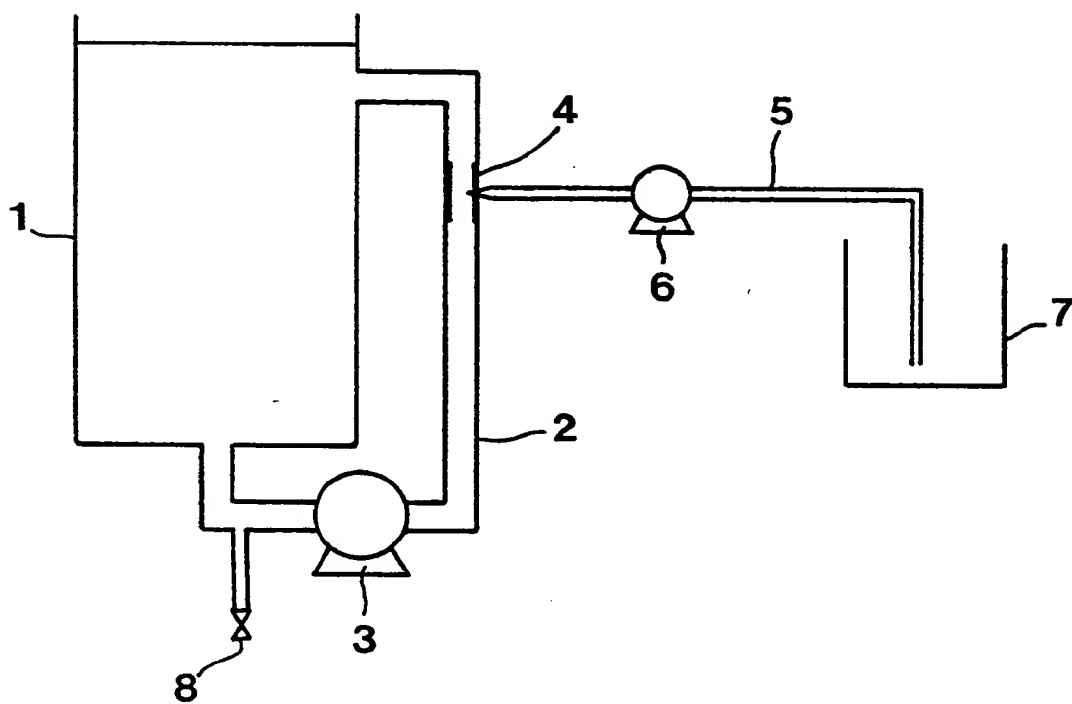
- 17 -

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'après avoir mélangé la totalité des solutions de silicate et d'aluminate, on soumet le milieu réactionnel à un traitement de mûrissage à une température supérieure à 70°C.

8 - Installation pour l'exécution du procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, comprenant une chambre (1) de mélange de solutions, caractérisé en ce que la chambre de mélange (1) comprend un étranglement (4), un organe (2)(3) capable de provoquer une circulation continue d'une solution aqueuse en circuit fermé dans la chambre (1) et à travers l'étranglement (4) et un organe (5)(6) d'admission d'une solution aqueuse dans l'étranglement.

0184244

1/1





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0184244

EP 85 20 1851

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
X	FR-A-2 392 932 (RHONE-POULENC) * Revendications 1-3,9,11; figures *	1,2,6, 8-10	C 01 B 33/28
A	EP-A-0 017 013 (HENKEL DEGUSSA) * Revendications 1,4 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 01 B 33/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-02-1986	Examineur KESTEN W.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

DEB Form 1503 03 82